

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## (54) COUNTERCURRENT ELECTROLYTIC REACTION VESSEL

(11) 4-350188 (A) (43) 4.12.1992 (19) JP

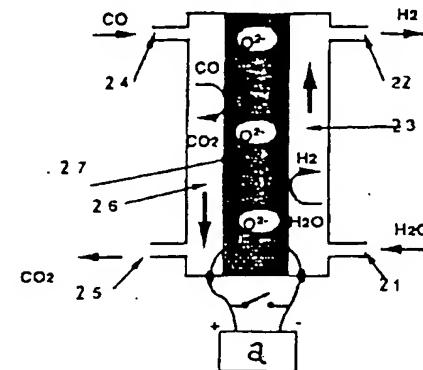
(21) Appl. No. 3-20913 (22) 14.2.1991

(71) JAPAN ATOM ENERGY RES INST (72) TETSUYUKI KONISHI(1)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. C25B9/00

**PURPOSE:** To save the requisite power and to realize a high-efficiency reaction vessel by countercurrently circulating an oxidizing agent and a reducing agent on both sides of a diaphragm in the vessel.

**CONSTITUTION:** Steam is introduced into a reaction vessel from an inlet 21 and reduced in a cathodic reaction chamber 23, and hydrogen is discharged from a product outlet 22. Meanwhile, carbon monoxide as a reducing agent is introduced from an inlet 24, oxidized in an anodic reaction chamber 26 and allowed to flow in the opposite direction to the steam. The oxygen extracted from steam on the cathode is passed through an electrolyte diaphragm 27 and used to oxidize CO on the anode. At this time, although the hydrogen concn. is increased in the cathodic reaction chamber 23, oxygen moves spontaneously since there is more than the equilibrium concn. of oxygen in the anodic reaction chamber 26 at all times.



a: power source

## (54) METHOD FOR ELECTROLYZING ALKALI CHLORIDE USING BIPOLAR FILTER PRESS-TYPE ELECTROLYTIC CELL

(11) 4-350189 (A) (43) 4.12.1992 (19) JP

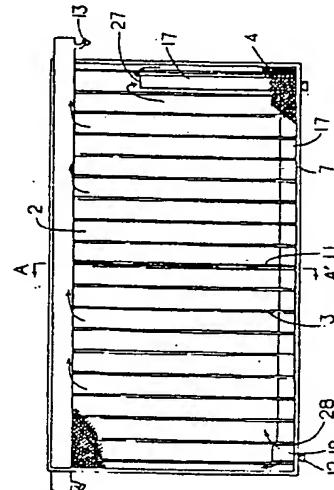
(21) Appl. No. 3-123535 (22) 28.5.1991

(71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) YASUHIDE NOAKI(1)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. C25B9/00

**PURPOSE:** To prevent the vibration of a cell and to make electrolysis highly efficient by providing a gas-liq. separation chamber at the upper part of the electrolytic cell and a duct for circulating an electrolyte at the lower part.

**CONSTITUTION:** The electrolyte is introduced from the upper opening 27 of a cylindrical inner circulating duct 17 to be used as the circulating passage and discharged from the lower opening 28. The gas bubbles generated at the current-carrying part are separated from the electrolyte in a separation chamber 14 at the upper parts of the anode chamber 22 and cathode chamber 23, and the electrolyte is smoothly circulated. Since a large amt. of gas is generated as the electrolytic current is increased, the openings of the separation chamber 14 and partition plate 6 are made sufficiently large.



## (54) METHOD FOR ELECTROLYZING ALKALI CHLORIDE USING BIPOLAR ELECTROLYTIC CELL

(11) 4-350190 (A) (43) 4.12.1992 (19) JP

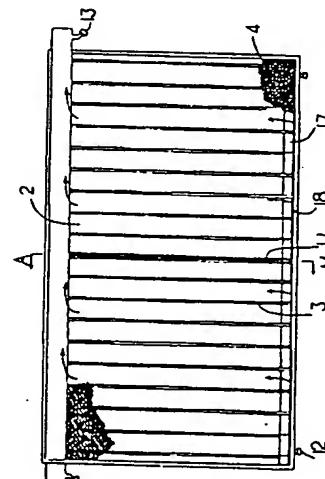
(21) Appl. No. 3-123536 (22) 28.5.1991

(71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) YASUHIDE NOAKI(1)

(51) Int. Cl<sup>s</sup>. C25B9/00

**PURPOSE:** To smoothly circulate an electrolyte, to prevent the vibration of an electrolytic cell and to make electrolysis efficient by providing an electrolyte distributor at the lower part of the cell and a gas-liq. separation chamber at the upper part.

**CONSTITUTION:** An electrolyte distributor 17 is provided with a horizontal slit 18 and fixed to the lower part of the current-carrying part on the anode side. A gas is generated from the electrolyte in the cell in the amt. corresponding to the electrolytic current, and the electrolyte flows upward and enters a gas-liq. separation chamber 14. The cell is pressurized to  $\geq 0.2\text{kg/cm}^2$  G to reduce the volume of the gas bubble, and electrolysis is carried out at 90°C. Consequently, the electrolyte is vertically circulated and sufficiently agitated, and the vibration of the cell is reduced.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-350190

(43)公開日 平成4年(1992)12月4日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 25 B 9/00

識別記号

3 1 1

府内整理番号

8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号

特願平3-123536

(22)出願日

平成3年(1991)5月28日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者

野秋 康秀

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(72)発明者

岡本 三郎

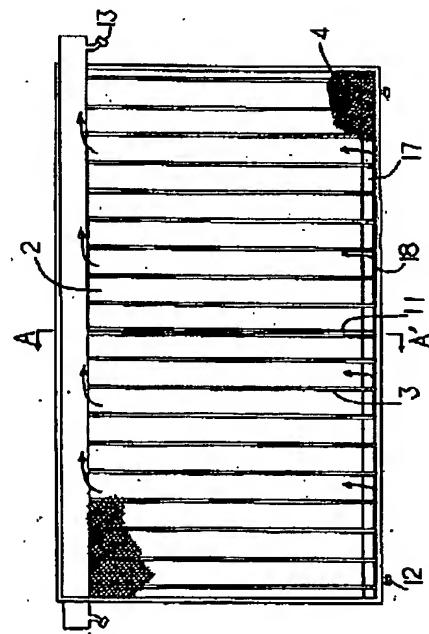
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(54)【発明の名称】複極式電解槽を用いた塩化アルカリの電解方法

(57)【要約】

【目的】高電流密度でも安定した電解ができる、塩化アルカリの電解方法を提する。

【構成】陽イオン交換膜を用いて塩化アルカリを電解する際、陽極室用錠状体(A)と、陰極室用錠状体(B)を2つ背中合わせに配置することにより陽極室と陰極室を構成せしめ、陽極室上部の非通電部分及び陰極室上部の非通電部分の各々に気液分離室を設け、陽極室及び/又は陰極室内に供給電解液を均等に分配せしめるための分配板有するフィルターブレス型電解槽を用いることを特徴とする塩化アルカリの電解方法。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽イオン交換膜を用いて塩化アルカリを電解する際、鉤型フランジ部、周壁部および側壁部からなり、周壁部と側壁部が空間を構成し、側壁部には該空間内に延びる導電リブを介して陽極が固着されている陽極室用鍋状体(A)と、鉤型フランジ部、周壁部および側壁部からなり、周壁部と側壁部が空間を構成し、側壁部には該空間内に延びる導電リブを介して陰極が固着されている陰極室用鍋状体(B)を2つ背中合わせに配置し、それぞれの鉤型フランジ部と周壁部とにより形成される空間に棒状フレームを挿入した電解槽ユニットを提案している。この電解槽は確かに溶接部が少なくセル内圧を高くしても電解液のリークもなく、加工が簡単で安価である。しかし、例えば加圧状態から減圧状態までの広い範囲の運転条件で安定した電解をしようとする場合、あるいは4.5 A/dm<sup>2</sup>以上の高電流密度で電解する場合には、セル内部の流動や振動の点で改良の余地が残されている。また特開昭61-19789号には、電極板と電極シートの間に導電性スペーサーを配置し電解液の下降流路としたもの、特開昭63-111686号には、電解液の下降流路となる筒状の電流分配部材を取り付けているものがある。これらの方法では、内部の液の流動は改善されているが、高電流密度において液とガスの抜き出し口付近での振動発生や、セル内圧を高くしようとすると電解槽の強度が不足したり、電解液のリークが生じたり、供給電解液に塩酸を添加しつつ電解しようとするとイオン交換膜の電圧が上昇する等の不都合が生じる場合がある。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ金属塩化物水溶液を電解し塩素とアルカリ金属水酸化物を生産するための、イオン交換膜法塩化アルカリの電解方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高電流効率で高純度のアルカリ金属水酸化物を生産するためのイオン交換膜法塩化アルカリ電解方法については、従来より多数提案されている。例えば陰極室内圧を陽極室内圧より高く保ちながら電解している特開昭51-68477号、陽極液中に鉱酸を添加し、陽極室内の食塩水溶液のpHを3.5以下に維持して電解する特開昭51-103099号、陽極室内のハロゲンガスおよび陰極室の水素ガスを大気圧よりも高圧に加圧しながら電解する特開昭53-4796号、供給塩水および/又は淡塩水に塩化水素ガスを吸収させつつ電解する特開昭54-109076号等がある。これらの電解方法は、電解電圧を低減したりあるいは発生する塩素ガス中に含まれる酸素を少なくするなどの効果があるが、電解中の電解槽内の振動発生を防止しつつ高電流密度で電解するためには、まだ十分満足できるものではない。

【0003】塩化アルカリを電解するための電解槽としては、隣接セルの電気接続をチタン-鉄爆発圧着板によって行なっている特開昭51-43377号、隣接セルの電気接続をパネ性を有するコネクターで行なっている特開昭53-149174号、電解槽材料にプラスチックを用いて隣接セルの電気接続をボルトとナットで行なっている特開昭51-72973号、隣接セルの接続をチタン-銅-ステンレスを超音波溶接等で接合して行なっている特開昭54-90079号、ダクトを設けた特

2

開昭59-9185号、単極式及び複極式どちらでも用いることのできる特開昭61-44189号等がある。特開昭62-96688号では、陽極室用鍋状体と陰極室用鍋状体を2つ背中あわせに配置し、それぞれの鉤型フランジ部と周壁部とにより形成される空間に棒状フレームを挿入した電解槽ユニットを提案している。この電解槽は確かに溶接部が少なくセル内圧を高くしても電解液のリークもなく、加工が簡単で安価である。しかし、例えば加圧状態から減圧状態までの広い範囲の運転条件で安定した電解をしようとする場合、あるいは4.5 A/dm<sup>2</sup>以上の高電流密度で電解する場合には、セル内部の流動や振動の点で改良の余地が残されている。また特開昭61-19789号には、電極板と電極シートの間に導電性スペーサーを配置し電解液の下降流路としたもの、特開昭63-111686号には、電解液の下降流路となる筒状の電流分配部材を取り付けているものがある。これらの方法では、内部の液の流動は改善されているが、高電流密度において液とガスの抜き出し口付近での振動発生や、セル内圧を高くしようとすると電解槽の強度が不足したり、電解液のリークが生じたり、供給電解液に塩酸を添加しつつ電解しようとするとイオン交換膜の電圧が上昇する等の不都合が生じる場合がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来技術は、イオン交換膜法塩化アルカリの電解方法として適するよう工夫がなされているが、電解中における振動発生の防止や、4.5 A/dm<sup>2</sup>以上の高電流密度で低電圧で電解する等の、最近の省力化、高効率化についての要求に対しては十分満足ゆくものではない。

【0005】かくして、本発明の目的は、加工が簡単で安価に製作できる複極式フィルタープレス型電解槽を用いて電解液のリークがないだけでなく、電解時の電解槽内部圧力が加圧状態において電解槽内部の電解液の流動が十分確保できるとともに、高電流密度、高濃度アルカリにおいても、振動がなく安定した電解ができる電解方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、陽イオン交換膜を用いて塩化アルカリを電解する際、鉤型フランジ部、周壁部および側壁部からなり、周壁部と側壁部が空間を構成し、側壁部には該空間内に延びる導電リブを介して陽極が固着されている陽極室用鍋状体(A)と、鉤型フランジ部、周壁部および側壁部からなり、周壁部と側壁部が空間を構成し、側壁部には該空間内に延びる導電リブを介して陰極が固着されている陰極室用鍋状体(B)を2つ背中合わせに配置し、それぞれの鉤型フランジ部と周壁部とにより形成される空間に棒状フレームを挿入することにより陽極室と陰極室を構成せしめた電解槽ユニットを陽イオン交換膜を介して多数配列せしめてなるフィルタープレス型電解槽において、(a)陽極

室上部の非通電部分及び陰極室上部の非通電部分の各々に気液分離室を設け、(b) 陽極室及び/又は陰極室内に供給電解液を均等に分配せしめるための分配装置を有するフィルターブレス型電解槽を用いることを特徴とする塩化アルカリの電解方法に関する。

【0007】一般的に低コストで安定した塩化アルカリの電解を行なうために、電解槽や、電解方法として要求されることには、設備コストが安価であること、低電圧で電解できること、セル内の振動等によりイオン交換膜が破損しないこと、セル内の電解液濃度の分布が均一でイオン交換膜の電圧や電流効率が長期間安定していること等があげられる。

【0008】このような要求は、最近の設備省力化、高効率化の傾向にともない益々高度になってきている。例えば、近年の電力コストの上昇により、電力コストの安い夜間電力をできるだけ多く使用し、電力コストの高い昼間は低い電流で電解することがよく行なわれるようになっている。このために、電流密度流が高くできる電解方法が望まれるようになった。塩化アルカリの電解において、電解電流密度は、通常最高でも  $30\text{ A/dm}^2$  ～  $40\text{ A/dm}^2$  の範囲で電解されている。高電流密度で電解できれば、電解槽も含め設備が小さくできるので建設コストが安価になり有利であるが電力コストの面では不利になる。又、低電流密度で電解する場合は、逆に設備コストが安価になり有利であるが電力コストは安価となる。本発明は、このような場合においても、設備コストの安価な電解槽を用いて、 $45\text{ A/dm}^2$  以上から  $10\text{ A/dm}^2$  以下の広い範囲で安定で、状況に応じて任意の電解槽圧力で電解でき、電解電圧も低い電解方法を提供するものである。

【0009】本発明の電解方法が適用できるアルカリ金属塩化物としては、例えば食塩、塩化カリウム、塩化リチウム等があるが、工業上最も重要なものは食塩である。以下、本発明を食塩を例として、図面を参考にしつつ詳細に説明するが本発明は、これらに限定されるものではない。図1及び図2は本発明に用いる電解槽のユニット(単位セル)の正面図とA-A'線における断面図であり、図3は鍋状体の構成図、図4は本発明に用いる複極式電解槽の組み立て図である。図中番号はそれぞれに対応しており、同一番号のものは同一物を示す。

【0010】電解槽は、図1及び図2に示すように、外縁部を構成している棒状フレーム1、陽極室および陰極室を構成する鍋状体2、気液分離室を形成するL型の仕切り板6、導電リブ3、電極4からなる。鍋状体2には導電リブ3と仕切り板6が溶接されており、導電リブ3には電極4が溶接されている。鍋状体2は図3に示すごとく、鉤型フランジ部7、周壁部8、側壁部9、より構成される。周壁部8及び側壁部9で構成される空間は、陽極室または陰極室となる。背中合わせに組合せられた鉤型フランジ部7と周壁部8で構成される空間に棒状フ

レーム1が挿入される。周壁部8の長さは陽極室、陰極室の室厚みに相当する。側壁部9の高さは通電部分と陽極側気液分離室の合計高さ、または通電部分と陰極側気液分離室の合計高さとなる。側壁部横幅は、陽極室、陰極室の横幅に相当する。

【0011】図2に示すように陽極室用鍋状体と陰極室用鍋状体は、背中合わせに配置されている。これら2つの鍋状体は、例えば溶接により一体化されていてもよく、又一体化されていてもよいが、溶接により一体化した方が電気抵抗が小さいので好ましい。一体化する溶接方法は、直接超音波溶接法で溶接してもよいし、チタンと鉄の爆発圧着板16をはさんで、スポット溶接してもよい。

【0012】鍋状体2および導電リブ3を製作するための材料は、電解条件下で耐蝕性があればよく、例えば陽極用鍋状体にはチタン、およびチタン合金、また、陰極室鍋状体には鉄、ニッケル、ステンレス等が使用できる。鍋状体2の厚みは、折り曲げ加工ができ、セル内圧に耐え、かつ導電リブ3を溶接しうる厚みであればよく1～3mm程度が好ましい。導電リブ3は、鍋状体2に溶接されており、電解液および電解生成物の通路となる液ガス流通用孔5が設けられている。導電リブの厚みは、鍋状体2の周壁部8の長さ、シール用ガスケット20、21の厚み、電極4の厚み等を考慮して膜-電極間隔がゼロまたはゼロに近くになるように調整される。鍋状体2および導電リブ3を製作するための材料は、電解条件下で耐蝕性があればよく、例えば陽極室用鍋状にはチタンおよびチタン合金が使用できる。

【0013】棒状フレーム1の断面形状は鉤型フランジ部7、周壁部8で構成される空間形状と同一である。また、棒状フレーム1の周囲はゴムライニング、エポキシ系樹脂等で保護されていることが電気絶縁上あるいは防蝕上好ましい。棒状フレーム1の材料は、鉄、ステンレス等の金属の他、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール等のプラスチックも用いることができるが、金属製であれば電解槽の強度向上の点から好ましい。また、その断面は中実でも中空でも良いが、中実であれば棒状フレームの強度上好ましい。

【0014】かくして、本発明に用いる電解槽は陽極室用鍋状体および陰極室用鍋状体を2つ背中合わせに配置し、それぞれの鉤型フランジ部と周壁部とにより形成される空間に棒状フレームを挿入することによって本体を構成するので、組み立てがきわめて簡単である。また、それぞれの鍋状体の製作は1枚の板から製作できるため、溶接部が少なく加工歪みおよび電解液のリークを防止でき、電解槽内部の圧力が高くても十分耐えられる強度を持ったきわめて安価に製作できる電解槽である。

【0015】本発明に用いる電解槽の陽極室上部及び陰極室上部の気液分離室14は、通電部で発生した気泡と液をガスと液に分離し、この両方をスムーズに抜き出す

目的で通電部上部の非通電部に設けたものである。気液分離室14はボックス構造のものであれば何でも良いが最も作りやすく安価な方法を選べば良い。気液分離室の断面積(周壁部8、側壁部9、及び仕切り板6で囲まれる面)は5cm<sup>2</sup>以上で、L型に折り曲げた金属板の片側の面に気液を通電部分から気液分離室へ導くために多數の開口部を設けた仕切り板によって通電部と仕切られていることが好ましい。

【0016】気液分離室内は発生ガス及び液が排出ノズル13に向かって流れしており、気液分離室の両端ではその圧力損失によって圧力差が生じ、液面の高さが変わっている。そのため気液分離室の断面積があまりにも小さいと、両端の液面の高さに大きな違いが生じ、排出ノズル13側の反対側の液面は通電部まで下がってしまい、通電部にガスゾーンが形成されイオン交換膜へ悪影響を与える場合がある。

【0017】本発明者は、気液分離室の断面積と気液分離室両端の液面差について詳しく検討した結果、通常予想される圧力損失以上に気液分離室両端での液面の高さに差があること、及びガスの流れのため気泡や液が波立ちガス流路の閉塞、排出ノズルの閉塞が生じ、振動が発生しやすくなることを見いだした。セル内の振動が激しいと、イオン交換膜が電極との間でこすれ破損する場合がある。またこれらの傾向は、電解電流が大きくなればなるほどガス発生量も多くなるため顕著になってくる。したがって、気液分離室断面積は設計電流密度や通電面積によっても違うが5cm<sup>2</sup>以上とすればよく、好ましくは10cm<sup>2</sup>、さらに高電流密度で大きな通電面積の電解槽であれば15cm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。しかし、断面積が大きすぎると電解槽が大きくなり製作コストが高くなったり電解槽の重量が重くなる等の不都合が生じる場合があるので、この点も勘案して決める必要がある。

【0018】通電部と気液分離室との間の仕切り板6には液とガスが圧力損失なく通過できるような開口部15を有する。開口部としては、例えば丸型、梢円型、角型の穴やスリット状等いずれでも良い。開口部の開口率としては、電流密度や通電面積によっても異なるが、5%以上が好ましい。この開口率が小さすぎると気液分離室へ気液が抜ける際、圧力損失を生じてガスが通電部上部に滞留し、ガスゾーンを形成してイオン交換膜へ悪影響を与える場合がある。図4の場合はL型の仕切り板6と鍋状体から形成され仕切り板6の非通電部との境界部分にはガスと液の通路となる直径10mmの液ガス流出孔15を横に一定間隔で開けたものを用いている。

【0019】ガスや液の排出は排出ノズル13を通して行なうが、この際、気液が混じり合って振動が発生することがよくあり、この防止を図ることが必要である。最も良い方法は、排出ノズル内の壁面を液が流れ、ガスが中央部分を流れるような環状流で、圧力損失なく排出さ

せ気液が混相で流れないようにすることである。このためには、ノズルの向きが水平方向より下向きであることが、気液が混相となることが少なくなく振動を防止しやすい。又、ノズル径が小さすぎると、ノズルの向きがたとえ水平方向より下向きであっても気液が混相になりやすく脈流を生じてやはり振動が発生する。この傾向も、電流が増せば増すほど顕著になる。従って、高電流密度でも安定した電解をするためには水平より下向きで、好ましくは15mm以上で且つ、電解槽の厚みより小さい範囲で十分に大きな径を有している排出ノズルが好ましい。

【0020】電解液の内部の流動は、セル内部の電解液の濃度分布に大きな影響を及ぼす。一般的に、電解槽には電解液が下から供給され上部の一方の端から抜き出されるが、電解中に電解液の濃度は徐々に低下してゆくため、セル内部での電解液の水平方向及び垂直方向での流動による攪拌が不十分であると、電解液の濃度差が生じやすい。イオン交換膜の性能は電解液の濃度によっても大きな影響をうけるため、このような場合には、期待どおりの性能が発揮できなくなる場合がある。

【0021】この点の改善を図るには、一つの方法として、電解液の循環用タンクを外部に設け、強制的に大量の電解液を電解槽との間で循環しつつ電解する方法も有効である。しかし、この方法では大量の電解液を循環するためのポンプ、タンク等の付帯設備が必要となり、設備面で不利である。また塩化アルカリの電解を行なう際に発生した塩素中の酸素の増加防止、あるいはクロレートの生成防止を図るために、塩酸を供給塩水中に添加して電解槽にフィードする場合がある。この場合電解槽への供給塩水流入口付近の塩水pHが低くなりすぎるとイオン交換膜の電圧が高くなる等の不都合を生ずることがある。

【0022】本発明者等は、この点についての改善を図るために種々検討した結果、セルに電解電流に応じた必要最低限の電解液を供給しつつ、0.2kg/cm<sup>2</sup> G以上の加圧をすることによって、電解液の上下方向の内部循環による攪拌が十分に行なわれるを見いだした。この理由は、セル内圧が低いとガスと液の比が大きくなり、セル内に気泡が大量に存在するためかえって液の流動が不十分となるためと考えられる。しかし、2.0kg/cm<sup>2</sup> G以上に加圧すると、フィルターブレス型電解槽では電解槽からの液やガスのリークが生じやすくなる等の弊害もおこるので好ましくない。

【0023】加圧下で電解を行なう場合でも、電解液をセル内に均一に分配し、セル内の横方向の濃度分布をさらに改善出来るような工夫をすることが好ましい。このための供給電解液分配装置としては種々の構造が考えられるが、例えばセル内通電部下端に穴を一列に開けたパイプ、スリットを設けたパイプ、図1及び図2に示す如くスリットを設けた金属板を周壁部8と側壁部9との間

7

に斜めに取り付けた簡単な分配装置17が安価で加工がしやすい。スリットは、1mm～3mmの幅で横方向に直線状の開口部を有するものや、1mm～5mmの幅で5mm～10mm長さの開口部を持つ孔を横方向に多数有するものでもよい。又、スリットに代わり、直径1mm～5mmの穴を2mm～10mmの間隔で開けたもの等を用いてもよい。分配装置の材質は耐蝕性のあるものであれば何でもよいが、電解槽に取り付ける際、溶接しやすい金属製のものが好ましい。

【0024】電極4には、エキスパンデッドメタル、有孔平板、棒状、網状等の多孔性電極が使用できる。電極材料としては、陽極であれば通常の塩化アルカリ金属水溶液の電解に使用されるものでよい。すなわち、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブおよびそれらの合金を基材とし、その表面に酸化ルテニウム等の白金属酸化物を主体とした陽極活性物質を被覆した電極が使用される。陰極であれば、鉄、ニッケル、およびそれらの合金をそのまま、または、その表面にラネニッケル、ロダンニッケル、酸化ニッケル等の陰極活性物質被覆して用いられる。

【0025】本発明に用いる陽イオン交換膜としては、当業者にはことさら説明を要しない通常公知のものが用いられる。例えば、旭化成工業(株)ACIPLEX(登録商標)、デュポン社のNAFION(登録商標)、旭ガラス(株)FLEMION(登録商標)等いずれでも良い。電解条件の中で重要なものとして電解中のセル内の圧力と電解温度があるが、加圧状態又は高温で電解すると電解電圧を低くできるので有利なことは良く知られている。本発明に用いる電解槽は、鉄型フランジ部と周壁部とにより形成される空間に棒状フレームを挿入することによって構成されているので十分な強度を有しており、大気圧以下から $2\text{ kg}/\text{cm}^2\text{ G}$ までの広い範囲での電解が可能であるばかりでなく90℃以上の高温にも耐えられる。従って、本発明においてはこの利点を十分に生かす電解が可能である。

【0026】一般に加圧下では発生ガス体積が減少しセル内上部のガス液比が小さくなるため、大気圧以下の電解より電解液の流动が起こりやすい。即ち本発明に用いる電解槽の如く十分に大きな断面積の気液分離室を有している電解槽では、加圧することにより、発生ガス体積が減少すると気液分離室の両端での圧力損失も少なくなりさらに液とガスを抜き出すノズル部分での振動も減少するので $45\text{ A}/\text{dm}^2$ 以上の高電流密度でも安定した電解が可能である。

【0027】電解温度を高くすると電解液やイオン交換膜の電気抵抗が低くなるので電解電圧が低くなることはよく知られている。しかし本発明者は、電解温度がセル内のガス液比や電解液濃度分布及び気液分離室の液面高さ等に与える影響について検討した結果、陽極側では温度を電解槽本体よりも少し低い位置に保つことにより

10

20

30

40

8

セル内の塩水濃度のバラツキが大きくなること、気液分離室の液面が低くなり、特に排出ノズルの反対側の端の気液分離室内液面が低くなつて、ついには通電面にガスゾーンが形成されることがわかった。このような現象を防止し、90℃以上の温度でも高電密で低電圧の電解をするためには電解時のセル内圧を $0.2\text{ kg}/\text{cm}^2\text{ G}$ 以上にすること又は、気液分離室の断面積を大きくすることが有効であることを見いだした。本発明は、加圧に耐えられ且つ十分な断面積を持つ気液分離室を有する電解槽を用いているので、このような電解温度も含めた最適電解条件を任意に選択できる。

【0028】本発明において電解セルに供給する陽極液は、飽和に近い濃度の塩水で、その流量は、電解電流や、セル内の塩水濃度の設定に応じた量が任意に選択できる。陰極液は、希薄苛性ソーダをセルに供給し濃厚苛性ソーダをセルから抜き出す方法や、水を供給し濃厚苛性ソーダを得る方法等いずれでもよい。近年、イオン交換膜の性能向上が著しくNaOH濃度の高濃度化が進んでいるが、本発明に用いる電解槽の陰極室用鍋状体の材質は、ステンレス、高ニッケル鋼、ニッケルなどいずれでもよく、電解するNaOH濃度に応じた材質を選定できるだけでなく、KOH、LiOHなど電解液にも対応した材質が選定できる。従って本発明に用いている電解槽では、50%程度の高濃度NaOHのようなきびしい電解条件でも高電流密度で安定した電解ができる。

【0029】本発明に用いる電解槽は以上の通り、1枚の板で製作された陽極室鍋状体及び陰極室鍋状体と棒状フレームとで構成されているため安価で製作しやすく、セル内圧が加圧状態でも十分耐えられるので低電圧で電解できる。また、公知の方法では、90℃以上での電解において、セル内の濃度分布の悪化が生じやすかったが、本発明に用いる電解槽は内部に供給電解液を均一に分配できる装置を設けており、 $0.2\text{ kg}/\text{cm}^2\text{ G} \sim 2.0\text{ kg}/\text{cm}^2\text{ G}$ 迄の圧力で電解するので、セル内の濃度分布についても均一で、供給塩水に塩酸を添加し発生する塩素中の酸素を低減することも可能である。さらに、 $45\text{ A}/\text{dm}^2$ 以上の高電流密度で電解する場合、従来公知の方法では、通電部にガスゾーンを形成したり、セル内振動が発生したりする場合が多かったが、本発明に用いている電解槽では、通電部上部の非通電部には十分な大きさの断面積の気液分離室を持ち、さらに水平より下向きに大きな断面積の排出ノズルも有しているので、通電部にガスゾーンを形成することもなく、気液分離室での気泡や液の波立ちによる振動も発生せず、電解液排出の際に、気液混相流による圧力損失の変化による振動を発生することもない。

【0030】このように本発明の電解方法は、従来公知の技術にない多くの利点を有し、本発明を用いることによりはじめて、電解圧力、温度、電流密度等の電解条件を絶対に応じてない範囲で自由に選択せしめる優れた方

法である。次に本発明の実施例を示すが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

【0031】

【実施例1】5ヶの単位セルおよび2ヶの電流リード板24を付けたセルを用いて、図4に示した複極式電解槽を組み立てた。電解セル25は、鉤型フランジと気液分離室を有しており横幅が2400mm、高さが1280mmのサイズで、図1、図2と同一構造に製作されている。鍋状体の中央部には、電解液および電解生成物の通路用として丸型の孔を設けた補強用リブ11を有しており、陽極鍋状体、陽極側気液分離室、丸型の孔5を設けた導電用リブ等の材料はチタンで製作され、陰極室鍋状体、陰極側気液分離室、丸型の孔5を設けた導電用リブ等はニッケルで製作した。

【0032】気液分離室断面積は、陽極側、陰極側どちらも15cm<sup>2</sup>で、陽極側気液分離室はチタン板をL型に折り曲げて仕切り板とし、陰極側気液分離室はニッケル板をL型に折り曲げて仕切り板とし、それぞれの仕切り板の通電部と非通電部の境に当たる部分には直径10mmの液ガス流出孔15を多数設けている。また、それぞれの気液分離室の一方の端には、25mmの内径を有する排出ノズルを取り付けた。

【0033】分配装置17は、陽極側のみに取り付けられており、図2に示すように、50mmのチタン板に横方向に3mmのスリット18を設けたものを、陽極側通電部下部の側壁と周壁の間に斜めに取り付けている。陽極室鍋状体と陰極室鍋状体との間はチタン-鉄の爆発圧着板16をそれぞれの鍋状体とスポット溶接にて接合している。また棒状フレーム1が鉤型フランジ部7と周壁部8の間に差し込まれている。

【0034】陽極は、エクスパンデッドメッシュ状に加工したチタン板の表面に、ルテニウム、イリジウム、チタンを成分とする酸化物を被覆することにより作成した。陰極は、エクスパンデッドメッシュ状に加工したニッケル板の表面に、ニッケル酸化物を被覆することにより作成した。この電解セルに、陽イオン交換膜ACIPLEX(登録商標)F-4100、陽極室ガスケット20、陰極室ガスケット21を用いてはさみ、図4に示した電解槽を組み立てた。この時の陽極と陰極の間の距離は約2.0mmであった。

【0035】この電解槽を用い、陽極側気液分離室内圧力0.2kg/cm<sup>2</sup>G、陰極側気液分離室内圧力0.23kg/cm<sup>2</sup>G、陽極側には出口濃度が200g/lとなるように300g/lの食塩水を供給し、陰極室には、出口にカセイソーダ濃度が3.3重量%になるように希薄カセイソーダ水溶液を供給した。又電解温度は、90°Cで電解電流密度を変えて電解し、各電流密度における単位セル間の電圧と陽極側気液分離室内の振動及び陽極室内塩水濃度差を測定した。さらに、通電部上部にガスゾーン形成の可能性を判断するため、陽極側気液分

離室の上部で排出ノズル反対側の端から100mmの位置に覗き窓を設け気液分離室の液面の有無を観察した。

【0036】振動は、横河電気(株)アナライジングレコーダー3655Eを用いて、陽極側気液分離室内の気相部分の圧力変動を測定し、その最大圧力と最小圧力との差を振動とした。セル内の塩水濃度差は、セル内の通電面上端から150mm下側の通電部の中央及び両端から100mm内側通電部の3点、セル通電面のほぼ中央部の1点、セル内の通電面下端から150mm上側の通電面の中央及び両端から100mm内側通電部の3点、合計7点について、直接その部分の液をサンプリングして濃度分析を行い、最も濃度の高い部分と低い部分との濃度差の絶対値を濃度差とした。電解の結果、気液分離室内には十分な電解液が有り、通電部にガスゾーンが生じている様子はなく、電流密度によらず安定した電解ができた。結果を表1に示す。

【0037】

【実施例2】電解電流密度が40A/dm<sup>2</sup>、45A/dm<sup>2</sup>において、供給塩水に0.08mol/lの濃度になるように塩酸を加えた以外は実施例1と全く同様の装置を用い同様の測定を行なった。30日間電解したが、その間電解電圧の上昇はなかった。電解を停止した後、イオン交換膜を取り出して観察したが、イオン交換膜には水泡や変色等の異常も認められなかった。測定結果を表1に示す。

【0038】

【実施例3】電解電流密度が40A/dm<sup>2</sup>及び45A/dm<sup>2</sup>において、陽極室セル内圧を0.5kg/cm<sup>2</sup>G～2.0kg/cm<sup>2</sup>Gの範囲で変化させ、電解温度90°C、陰極室内圧を陽極室内圧より0.02kg/cm<sup>2</sup>G高く保ちつつ実施例1と同様な電解槽を用い同様な測定を行なった。電解の結果、電解槽外への電解液やガスのリークもなく、気液分離室内にも十分な電解液が有り、通電部にガスゾーンが生じている様子もなく、高電流密度、加圧状態でも安定した電解ができた。結果を表2に示す。

【0039】

【実施例4】電解電流密度が40A/dm<sup>2</sup>及び45A/dm<sup>2</sup>、陽極室セル内圧0.2kg/cm<sup>2</sup>G、陰極室内圧を陽極室内圧より0.02kg/cm<sup>2</sup>G高く保ち、電解温度を変化させた以外は実施例1と同様な電解槽を用い同様な測定を行なった。電解の結果、高電流密度において広い範囲の電解温度にわたって、気液分離室内にも十分な電解液が有り、通電部にガスゾーンが生じている様子もなく、安定した電解ができた。結果を表3に示す。

【0040】

【実施例5】電流密度45A/dm<sup>2</sup>で、電解時の陽極室セル内圧が1.0kg/cm<sup>2</sup>G及び0.5kg/cm<sup>2</sup>G

11

$m^2 G$ において、陰極室内圧を陽極室内圧より  $0.02$   $kg/cm^2 G$  高く保ち、電解温度を変化させた以外は実施例1と同様な電解槽を用い同様な測定を行なった。電解の結果、高電流密度で、 $0.5 kg/cm^2 G$  以上 の加圧状態においても広い範囲の電解温度にわたって電解槽外への電解液やガスのリークもなく、気液分離室内にも十分な電解液が有り、通電部にガスゾーンが生じて いる様子もなく、安定した電解ができた、結果を表4に示す。

【0041】

【表1】

電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )		電圧 (V)	振動 (g/cm <sup>2</sup> )	濃度差 (g/l)
実	4.5	3.80	7	3.7
施	4.0	3.20	3	2.6
例	3.0	3.09	1	1.7
1	2.0	2.83	0	1.2
実施例	4.5	3.32	9	5.1
2	4.0	3.22	8	3.8

10

12

【0042】

【表2】

20

\*

電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )		セル内圧 (kg/cm <sup>2</sup> G)	電圧 (V)	振動 (g/cm <sup>2</sup> )	濃度差 (g/l)
実 施	4.5	2.0	3.25	0	1.7
		1.0	3.26	3	2.3
		0.5	3.8	5	2.8
施 例	4.0	2.0	3.16	0	1.1
		1.0	3.17	1	1.8
		0.5	3.18	2	1.9

【0043】

【表3】

電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )		電解温度 (℃)	電圧 (V)	振動 (g/cm <sup>2</sup> )	濃度差 (g/l)
実 施 例 4	4.5	9.2	3.28	7	4.8
		8.5	3.34	8	3.2
		8.0	3.38	1.2	2.2
	4.0	9.2	3.19	2	2.9
		8.5	3.23	6	1.4
		8.0	3.27	8	1.8

【0044】

【表4】

セル内圧 (kg/cm <sup>2</sup> G)		電解温度 (℃)	電圧 (V)	振動 (g/cm <sup>2</sup> )	濃度差 (g/l)
実 施 例 5	1.0	9.2	3.24	2	3.6
		8.5	3.31	4	2.9
		8.0	3.35	6	2.0
	0.5	9.2	3.26	4	3.9
		8.5	3.32	7	2.8
		8.0	3.37	10	2.4

【0045】

【発明の効果】本発明は、組み立て解体が簡単で、溶接部が少なく被りークがなく、加工が簡単で安価な複極式フィルターブレス型電解槽を用いているので以下の効果があり、塩化アルカリの電解方法として好適である。

a セル内の振動がなく、イオン交換膜が破損することがない。

【0046】b セル内の電解液濃度分布が均一である。

c 4.5 A/dm<sup>2</sup> 以上の高電流密度でも安定した電解ができる。

d 90℃以上の高温度でも安定した電解ができる。

e 0.2 kg/cm<sup>2</sup> G~2.0 kg/cm<sup>2</sup> G加圧 50

状態まで広い範囲での電解ができる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の電解槽を構成するユニットの、陽極室側正面図。

【図2】図1のA-A'線における断面図。

【図3】本発明の気液分離室と鉤型フランジ部の詳細図。

【図4】本発明のセルを用いた複極式電解槽の組み立て図である。

【符号の説明】

1 棒状フレーム

2 鋼状体

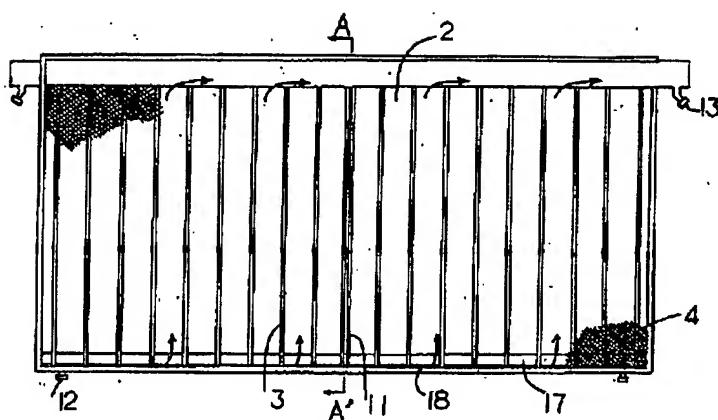
3 導電リブ

15

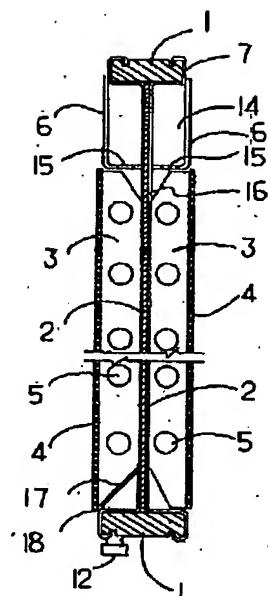
16

4 電極	16 爆発圧着板
5 液ガス流通用孔	17 分配装置
6 気液分離室仕切り板	18 スリット
7 鋸型フランジ部	19 陽イオン交換膜
8 周壁部	20 陽極側ガスケット
9 側壁部	21 陰極側ガスケット
11 補強用リブ	22 陽極室
12 電解液供給ノズル	23 陰極室
13 排出ノズル	24 リード板
14 気液分離室	10 25 極板式電解セル
15 液ガス流出孔	26 締結体

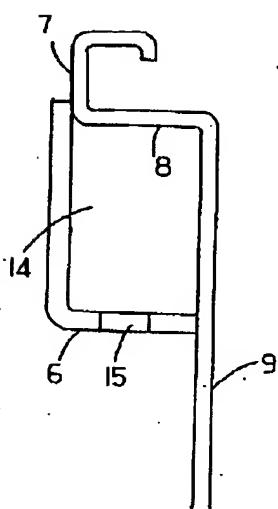
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

